

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-100878

(43)Date of publication of application : 12.04.1994

(51)Int.Cl.

C10M141/12  
 //(C10M141/12  
 C10M139:00  
 C10M137:08 )  
 C10N 10:12  
 C10N 30:06  
 C10N 40:04  
 C10N 50:10

(21)Application number : 04-249855

(71)Applicant : ASahi DENKA KOGYO KK

(22)Date of filing : 18.09.1992

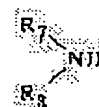
(72)Inventor : KAMAKURA TAMIJI  
 TANAKA NORIYOSHI  
 FUKUSHIMA ARITOSHI  
 NANIWA KIMIYOSHI  
 TATSUMI YUKIO  
 MORITA KAZUHISA

## (54) GREASE COMPOSITION

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a composition excellent in frictional and wear characteristics by incorporating a specified molybdenum compound and a specified acidic phosphoric ester (amine salt) each in a specified amount into a base grease.

CONSTITUTION: This composition is obtained by mixing 100 pts.wt. base grease (e.g. urea grease) with 0.1-10 pts.wt. molybdenum compound of formula I (wherein R1 to R4 are each a 1-20C hydrocarbon group; and X is S or O except for the case where all of them are O at the same time) and 0.1-10 pts.wt. acidic phosphoric ester (amine salt) consisting of 20-100mol% acidic phosphoric ester of formula II (wherein R5 and R6 are each H or a 4-20C hydrocarbon group except for the case where all of them are H at the same time) and 80-0mol% amino compound of formula III (wherein R7 and R8 are each H or a 4-30C hydrocarbon group except for the case where all of them are H at the same time).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

6/7

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-100878

(43) 公開日 平成6年 (1994) 4月12日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 M 141/12		9159-4H		
/(C 1 0 M 141/12				
139:00	Z	9159-4H		
137:08 )				
C 1 0 N 10:12				

審査請求 未請求 請求項の数1 (全 6 頁) 最終頁に続く

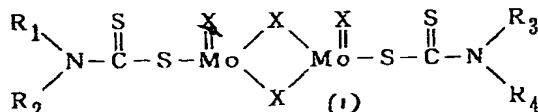
(21) 出願番号	特願平4-249855	(71) 出願人	000000387 旭電化工業株式会社 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号
(22) 出願日	平成4年 (1992) 9月18日	(72) 発明者	鎌倉 民次 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化 工業株式会社内
		(72) 発明者	田中 典義 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化 工業株式会社内
		(72) 発明者	福島 有年 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化 工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 曾我 道照 (外6名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グリース組成物

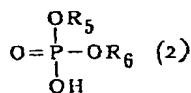
(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 摩擦・摩耗特性に優れたグリース組成物を提供する。

【構成】 基グリース100重量部に対して、(a)式1のモリブデン化合物0.1~10重量部及び(b)式2の



(R<sub>1</sub> ~ R<sub>4</sub> は炭素数1~20の飽和若しくは不飽和の炭化水素基を表し、XはSあるいはOであるがすべてがOではない)

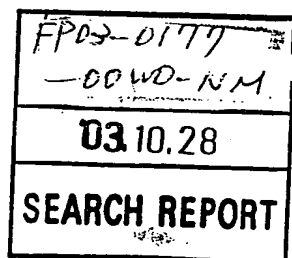


酸性リン酸エステル20~100モル%及び式3のアミノ化合物80~0モル%から構成される酸性リン酸エステル(アミン塩)を0.1~10重量部を含有してなるグリース組成物。

(R<sub>5</sub> 及びR<sub>6</sub> は水素あるいは、炭素数4~20の飽和若しくは不飽和の炭化水素基であるが、すべてが水素ではない)

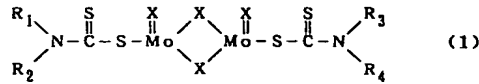
R<sub>7</sub> R<sub>8</sub> NH (3)

(R<sub>7</sub> 及びR<sub>8</sub> は水素あるいは、炭素数4~30の飽和若しくは不飽和の炭化水素基であるが、すべてが水素ではない)



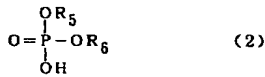
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基グリース100重量部に対して、(a)一般式(1)で示されるモリブデン化合物を0.1～10



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ は同一若しくは異なった炭素原子数1～20の飽和若しくは不飽和の炭化水素基を表し、 $X$ はSあるいはOであるがすべてがOであることはなく)、及び(b)一般式(2)で示される酸性リン酸エステル20～100モル%及び一般式(3)で示されるアミノ化合物80～0モル%から構成される酸性リン酸エステル(アミン塩)を0.1～10重量部；

## 【化2】



(式中、 $R_5$ 及び $R_6$ は水素あるいは、同一若しくは異なった炭素原子数4～20の飽和若しくは不飽和の炭化水素基であるが、すべてが水素であることはなく)

## 【化3】



(式中、 $R_7$ 及び $R_8$ は水素あるいは、同一若しくは異なった炭素原子数4～30の飽和若しくは不飽和の炭化水素基であるが、すべてが水素であることはなく)を含有してなることを特徴とするグリース組成物。

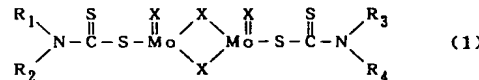
## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はグリース組成物に関し、更に詳しくは自動車の等速ジョイント、ユニバーサルジョイント、等速ギヤ及び変速ギヤ等に使用される、摩擦・摩耗特性に優れたグリース組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来から高面圧であり、摩耗し易かつ



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ は同一若しくは異なった炭素原子数1～20の飽和若しくは不飽和の炭化水素基を表し、 $X$ はSあるいはOであるがすべてがOであることはなく)、及び(b)一般式(2)で示される酸性リン酸エステル20～100モル%及び一般式(3)で示されるアミノ化合物80～0モル%から構成される酸性リン酸エステル(アミン塩)を0.1～10重量部；

## 【化5】

重量部；

## 【化1】

異常振動が発生しやすい箇所には硫黄-燐系化合物や二硫化モリブデン等を配合したグリースが使用されてきた。しかしながら、自動車における居住性や騒音などの観点から、グリースに対する要求は益々厳しくなっている。例えば、自動車の等速ジョイントにおいては、上記のグリースを使用した場合には、極圧性不足のために異常振動を引き起こし、摩耗を促進して潤滑部品の寿命を短くすることが問題となっている。

【0003】このような状況下においてモリブデンジチオカルバメート(MoDTC)がグリース用途に注目されている。しかし、MoDTCだけでは潤滑性能が不十分であり、これを改善するために、従来技術として、次のような特許が挙げられる。例えば特開平2-20597号公報、特開昭62-207397号公報には、いずれもMoDTC及びリン酸エステルの併用が記載されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のグリース組成物では年々過酷になる潤滑システムに対応しきれず、まだまだ改善の余地があった。

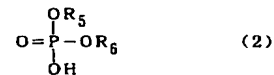
【0005】従って、本発明の目的は、摩擦・摩耗特性に優れたグリース組成物を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記の目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、ある種の酸性リン酸エステル(アミン塩)とMoDTCを組み合わせることにより驚くべき潤滑性が発現することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち、本発明に係るグリース組成物は、基グリース100重量部に対して、(a)一般式(1)で示されるモリブデン化合物を0.1～10重量部；

## 【化4】



(式中、 $R_5$ 及び $R_6$ は水素あるいは、同一若しくは異なった炭素原子数4～20の飽和若しくは不飽和の炭化水素基であるが、すべてが水素であることはなく)

## 【化6】



(3)

(式中、 $R_7$ 及び $R_8$ は水素あるいは、同一若しくは異なった炭素原子数4~30の飽和若しくは不飽和の炭化水素基であるが、すべてが水素であることはない)を含有してなることを特徴とする。

【0008】本発明に使用される(a)の一般式(1)で示されるモリブデン化合物において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ によって表される炭化水素基は、飽和若しくは不飽和結合を含むものであってもよく、直鎖状、分岐鎖状、若しくは環状、またはこれらの組み合わせのいずれのものであってもよく、さらに同一若しくは異なってもよく、炭素原子数1~20、好ましくは1~15のものがよい。炭素原子数が20を超えるとモリブデン含量が低くなり、添加効率が悪くなるために好ましくない。

【0009】かかる炭化水素基としては、脂肪族系、芳香族系及び芳香-脂肪族系のものがある。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、2-メチルブチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、トリデシル基、イソトリデシル基、ミリスチル基、パルミチル基、ステアシル基等のアルキル基、プロベニル基、プテニル基、イソプテニル基、ペンテニル基、2-エチルヘキセニル基、オクテニル基、パルミトオレイル基、オレイル基等のアルケニル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロペンチル基、エチルシクロペンチル基等のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、アルキル置換フェニル基(例えばトルイル基、ノニルフェニル基等)等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等が挙げられる。好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、トリデシル基、イソトリデシル基等が良い。なお、一般式(1)で示される化合物において、Xが全て同時にOであることは無い。

【0010】かかる(a)のモリブデン化合物は、例えば特公昭53-31646号公報、特公昭55-40593号公報、特公昭56-12638号公報、特公昭57-24797号公報、特公昭58-50233号公報及び特開昭62-81396号公報に記載の方法で製造することができる。

【0011】本発明に使用する(b)の酸性リン酸エステル(アミン塩)を構成する一般式(2)で示される酸性リン酸エステルにおいて、 $R_5$ 、 $R_6$ は水素及び/または炭化水素基であり、炭化水素基としては飽和若しくは不飽和結合を含むものであってもよく、直鎖状、分岐鎖状、若

しくは環状、またはこれらの組み合わせのいずれのものであってもよく、更に同一若しくは異なってもよく、炭素原子数4~20、好ましくは6~16のものがよい。また、 $R_5$ 及び $R_6$ の両方が水素であることは無い。炭素原子数が4未満では十分な潤滑性が得られず、20を超えると融点が高くなり作業性に劣るため好ましくない。

【0012】かかる炭化水素基としては、脂肪族系、芳香族系及び芳香-脂肪族系のものがある。具体的には、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、2-メチルブチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、ラウリル基、トリデシル基、イソトリデシル基、ミスチリル基、パルミチル基、ステアシル基等のアルキル基、プロベニル基、プテニル基、イソプテニル基、ペンテニル基、2-エチルヘキセニル基、オクテニル基、パルミトオレイル基、オレイル基等のアルケニル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロペンチル基、エチルシクロペンチル基等のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、アルキル置換フェニル基(例えばトルイル基、ノニルフェニル基等)等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等が挙げられる。潤滑性の点からアルキル基が好ましく、特に好ましくはヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、デシル基、ラウリル基、トリデシル基、ミリスチル基等が良い。

【0013】次に、本発明に使用する(b)の酸性リン酸エステル(アミン塩)を構成する一般式(3)で示されるアミノ化合物において、 $R_7$ 及び $R_8$ は水素及び/または炭化水素基であり、炭化水素基としては飽和若しくは不飽和結合を含むものであってもよく、直鎖状、分岐鎖状、若しくは環状、またはこれらの組み合わせのいずれのものであってもよく、更に同一若しくは異なってもよく、炭素原子数4~30、好ましくは8~20のものがよい。また、 $R_7$ 及び $R_8$ の両方が水素であることは無い。炭素原子数が4未満では小さいと沸点が低く、30を超えると融点が高くなり作業性に劣るため好ましくない。

【0014】かかる炭化水素基としては、脂肪族系、芳香族系及び芳香-脂肪族系のものがある。具体的には、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、2-メチルブチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、ラウリル基、トリデシル基、イソトリデシル基、ミリスチル基、パルミチル基、ステアシル基等のアルキル基、プロベニル基、プテニル基、イソプテニル基、ペンテニル基、2-エチルヘキセニル基、オクテニル基、パルミトオレイル基、オレイル基等のアルケニル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロペンチル基、エチルシクロペンチル基等のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、アルキル置換フェニル基(例えばトルイル基、ノ

ニルフェニル基等)等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等が挙げられる。潤滑性の点からアルキル基、アルケニル基が好ましく、特に好ましくは2-エチルヘキシル基、オクチル基、デシル基、ラウリル基、トリデシル基、ミリスチル基、パルミトオレイル基、オレイル基等が良い。

【0015】また、本発明に使用される(b)の酸性リン酸エステル(アミン塩)は一般式(2)で示される酸性リン酸エステルが20~100モル%、一般式(3)で示されるアミノ化合物が80~0モル%の構成割合で有ればよく、好ましくは一般式(2)で示される酸性リン酸エステルが30~70モル%、一般式(3)で示されるアミノ化合物が70~30モル%の構成割合が良い。上記範囲外では効果が現れない。

【0016】また、(b)を酸性リン酸エステルアミン塩とする場合は、これを構成する一般式(2)、一般式(3)で示される化合物を各々別々に基グリースに添加しても一般式(2)、一般式(3)で示される化合物を予め混合して(b)の酸性リン酸エステルアミン塩とした後、基グリースに添加しても良い。

【0017】本発明のグリース組成物は基グリース100重量部に対して上記(a)のモリブデン化合物を0.1重量部~10重量部、(b)の酸性リン酸エステル(アミン塩)化合物〔アミン塩を構成する一般式(2)、(3)で示される化合物の各々過剰分を含む〕を0.1重量部~10重量部それぞれ含有すれば良く、上記添加量以下では十分な潤滑性を得ることが出来ず、上記範囲を超えても潤滑性は余り改善されず、逆に稠度の低下を引き起こし好ましくない。また、(a)のモリブデン化合物及び(b)の酸性リン酸エステル(アミン塩)化合物の添加量は上記範囲内で有れば良いが、好ましい範囲は基グリース100重量部に対し(a)のモリブデン化合物を0.5重量部~5重量部、(b)の酸性リン酸エステル(アミン塩)化合物〔アミン塩を構成する一般式(2)、(3)で示される化合物の各々過剰分を含む〕を0.5重量部~5重量部である。

【0018】本発明のグリース組成物に使用できる基グリースとしては鉱油及び/または合成油を使用した金属石鹸グリース、金属石鹸複合グリース、ウレア系グリース、ベントン等の有機処理粘土を使用したグリース等が挙げられる。耐熱性の点で好ましくはウレア系グリースが良い。

【0019】なお、本発明のグリース組成物は本発明の目的の範囲内で所望によりジシクジチオホスフェート、硫黄-リン化合物、モリブデンジチオホスフェート等の極圧添加剤及び二硫化モリブデン、グラファイト等の固体潤滑剤を通常の使用量で併用することができる。

【0020】更に、本発明のグリース組成物は本発明の目的の範囲内で必要に応じてグリース添加剤として公知の成分、例えばN-N-トリメチレンジアミンジオーレ

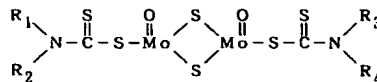
ト、ソルビタンモノオレート等の防錆剤、ジオクチルフェニルアミン、2,6-ターシャリーパラクレゾール等の酸化防止剤等を通常の使用量で適宜加えることが出来る。

【0021】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の試料1~11及び基グリースを用いて表-1に示す配合割合でグリース組成物を調製し各種試験を行った。

【0022】試料1：次式で示される化合物

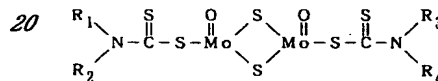
【化7】



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は2-エチルヘキシル基)

【0023】試料2：次式で示される化合物

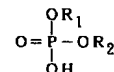
【化8】



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>はイソブチル基)

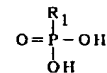
【0024】試料3：次式

【化9】



30 (式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は2-エチルヘキシル基、分子量は322)で示される化合物、及び次式

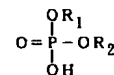
【化10】



(式中、R<sub>1</sub>は2-エチルヘキシル基、分子量は210)で示される化合物の混合物(モル比1:1、平均分子量は266)

【0025】試料4：次式で示される化合物

40 【化11】



(式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はイソデシル基、分子量は378)

【0026】試料5：次式で示される化合物

R<sub>1</sub>NH<sub>2</sub>

(式中、R<sub>1</sub>はオレイル基、分子量は267)

【0027】試料6：次式で示される化合物

【化12】

7



(式中、 $R_1$  及び  $R_2$  は 2-エチルヘキシル基、分子量は 241)

【0028】試料7：50モル%の試料4と50モル%の試料6の混合物

【0029】試料8：50モル%の試料3と50モル%の試料5の混合物

【0030】試料9：75モル%の試料3と25モル%

8

の試料5の混合物

【0031】試料10：22モル%の試料3と78モル%の試料5の混合物

【0032】試料11：トリクレジルホスフェート

【0033】基グリース：ウレアグリース(基油に100℃の動粘度が15cStの精製鉱油を用い増稠剤としてポリウレアを使用して25℃で287cStに調整したもの)

【0034】

10 【表1】

表1：潤滑油組成物配合表  
(基グリース100重量部に対する各添加量)

	モリブデン化合物		酸性リン酸エステル (アミン塩)		その他の添加剤	
	試料 No.	添加量 (重量部)	試料 No.	添加量 (重量部)	試料 No.	添加量 (重量部)
実施例1	1	3	3	3		
実施例2	2	3	4	3		
実施例3	1	3	7	3		
実施例4	2	3	8	3		
実施例5	2	3	9	3		
実施例6	2	3	10	3		
実施例7	2	0.5	8	3		
実施例8	2	5	8	3		
実施例9	2	3	8	1		
実施例10	2	3	8	5		
実施例11	2	3	8	0.5		
比較例1	2	3			11	3
比較例2	2	3			5	3
比較例3	2	3				
比較例4	2	0.01	8	3		

【0035】上記で得られた潤滑油組成物について下記の方法により耐摩耗試験を行った。結果を表2に示す。

＜耐摩耗試験＞耐摩耗試験は次の条件により高速四球試験を行った。

条件

回転数 1200rpm

荷重 40kg

温度 40℃

試験時間 60分

【0036】

40 【表2】

表2: 潤滑試験結果

	高速四球試験	
	摩耗直径	摩擦係数
実施例1	0.55mm	0.060
実施例2	0.55mm	0.058
実施例3	0.47mm	0.046
実施例4	0.46mm	0.045
実施例5	0.48mm	0.048
実施例6	0.49mm	0.048
実施例7	0.56mm	0.059
実施例8	0.45mm	0.042
実施例9	0.53mm	0.053
実施例10	0.47mm	0.044
実施例11	0.54mm	0.056
比較例1	0.65mm	0.078
比較例2	0.64mm	0.078
比較例3	0.67mm	0.080
比較例4	0.66mm	0.079

## 【0037】

【発明の効果】本発明の効果は、摩擦・摩耗特性に優れたグリース組成物を提供したことにある。即ち、本発明

のグリース組成物は、潤滑システムにおいて優れた摩擦・摩耗特性を発揮し、自動車の等速ジョイントを始めとしてあらゆる用途のグリースに使用することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

C10N 30:06

40:04

50:10

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 浪波 公義

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電  
化工業株式会社内

(72) 発明者 ▲巽▼ 幸男

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電  
化工業株式会社内

(72) 発明者 森田 和寿

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電  
化工業株式会社内